朝比奈泰彦*: 地衣類雑記 (§209)

Yasuhiko ASAHINA*: Lichenologische Notizen (§209)

§209. A new lichen substance often accompanied with stictic acid.

Lichens giving the medullary reaction K+yellow, Pd+miniate red are considered to contain stictic acid. For the final test the formation of Anilin or o-toluidin compounds is employed conveniently. For example, fragments of a lichen thallus are extracted at first with benzene to remove atranorin or usnic acid, then with ether to remove fatty acids as well as easily soluble depsides and at last treated with hot acetone. Already in my earlier work[1] it was noticed that some *Usnea* species containing stictic acid revealed by the paper partition chromatography of their aceton extracts, two spots (Rf 0.65 and Rf 0.5). At that time the lower spot was suspected as that of protocetraric acid. Now it was definitely shown by the thin layer chromatography, that the lower spot is caused by an unknown lichen substance different from protocetraric acid. Though this substance was not yet isolated in pure condition and therefore its chemical composition is not known, I was quite convinced of its autonomy and I call it tentatively **"constictic acid"**.

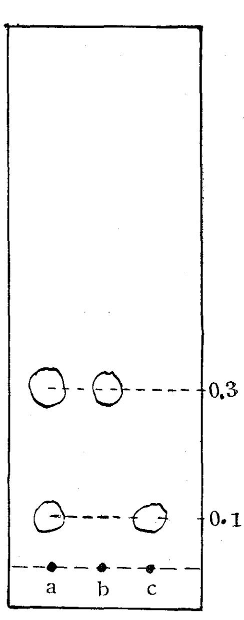


Fig. 1. Chromatograms of the acetone extracts of various groups of lichens considered to contain stictic acid.
Starting points of the acetone extracts:
a . . . of group I
b . . . of group II
c . . . of group III

By extending chromatographical research for lichen species containing stictic acid I could distinguish following 3 groups with respect to the different chromatographical relation.

Group I. By thin layer chromatography reveals two spots (Rf 0.3 and Rf 0.1 corresponding with stictic

* 国立科学博物館. National Science Museum, Ueno Park, Tokyo, Japan.

1) Asahina: Lichens of Japan, III, p. 21, 1956.

and constictic acids). Developed by Benzene: Ethylacetate: formic acid 5:3:0.3.

Lobaria pulmonaria Hoffm.
L. oregana (Tuck.) Müll. Arg.
Usnea aciculifera Vain.
U. misamisensis (Vain.) Mot.
U. nipparensis Asahina f. *reagens* Asah.
U. dorogawensis Asahina
U. rubicunda Stirt.
Parmelia crinita Ach.
P. lucitana Nyl.
P. trichotera Hue
P. pertusa Schaer.
P. Asahinae Yasuda
Sphaerophorus diplotypus Vain.
S. melanocarpus DC.
S. formosanus Zahlbr.

Group II. Acetone extracts yield only one spot (Rf 0.3), which corresponds with pure *stictic* acid.

Stereocaulon japonicum Th. Fr.
S. j. var. *Tokioense* (Lamb)
S. vesuvianum Pers.
S. exile Asah.
S. tenerrimum Lamb
S. botryosum Laur.
S. tomentosum Fr.
Lecidea albocoerulescens (Wulf) Ach.
Cetraria hepatizon (Ach.) Vain.
Baeomyces placophyllus Ach. (trace of Rf 0.1)
B. pachypus Nyl. (trace of Rf. 0.1)

Group III. Acetone extracts yield only one spot (Rf 0.1) (*constictic* acid).

Almborn: Lichenes africani. No. 43. *Usnea trichodeoides* Vain. emend. Mot. Leg. et det. R. Santesson (no. 10701a) Lichenes récoltés en A.O.F. par H. des Abbayes 1391948

Usnea trichodeoides Vain. emend Mot. Côte d'Ivoire: Région montagneuse de Dabakala (Cercle de Katiola)—etc. 13. Sept. 1948. det. J. Motyka. 1949 (TNS)

Usnea trichodeoides Vain. Motyka, Monogr., p. 421. Côte d'Ivoire: In Montibus prope Dabakala (Prov. Katiola), ad ramos Daniellae sp.—Leg. Miège 13-9-1948. det. J. Motyka (TNS)

586. *Usnea gigas* Motyka Côte d'Ivoire (Africa Occidentalis): in monte "Tonkoui" prope Man, ad arbustos, circa alt. 1100 m leg. H. des Abbayes, Septembre 1948. det. J. Motyka (TNS). It contains also usnic acid and diffractaic acid.

Lichenes of Thailand. *Usnea* sp. Kurokawa, no. 1688 (TNS). An unidentified specimen with external appearance of Us. hondoensis Asah.

Anilin as well as o-toluidin compounds of stictic acid and constictic acid.

Aceton extracts of lichens belonging to Group II yield either with G. A. oT-solution or with G.A. An.-solution always hexagonal thin plates. (Pure stictic acid)

(Fig. 2. A.) Aceton extracts of lichens belonging to Group III yield with G. A. oT.-solution aggregation of minute rod-like prisms (Fig. 2. C.), whereas with G. A. An.-solution a group of larger needles radiating from a point. (Fig. 2. D.) (constictic acid.) Acetone extracts of lichens belonging to Group I. yield with G.A. oT.-solution hexagonal thin plates sometimes mixed with minute aggregates of rod like prisms (Fig. 2. A.), whereas with G.A. An.-solution a mixture of elongated rectangular thin plates and radiating thin needles. (Fig. 2. B.) On this occasion I should like to mention a few inconsistent examples of lichen determination, so long as the thalline reactions (=chemical ingredients) possesses serious consideration.

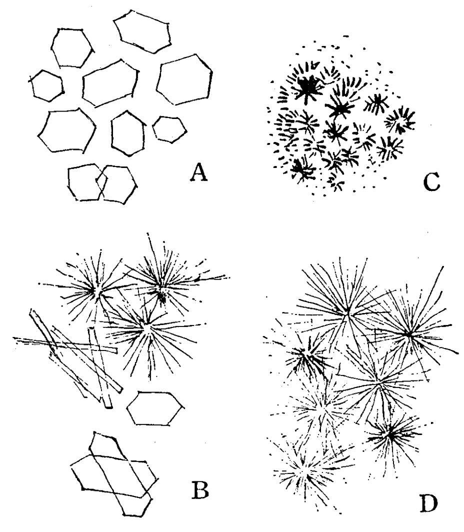


Fig. 2. See the text.

Aceton extracts of the following specimens contain protocetraric acid.

Lichenes Austroafricani. *Usnea trichodeoides* Vain. 3905. Cape Prov. Distr. Humansdorp, Stormsriver on the "big tree" (Podocarpus falcatus). 24. 8. 1953. Leg. Ove Almborn (LD)

Lichenes Austroafricani 2 11 29 7a *Usnea trichodeoides* Vain. Cape province. Div. Knysna: K. little trees on the hill behind the town. 29. 11. 1962. Leg. L. Kofler (LD)

Usnea trichodeoides Vain. 2 11 25 18. Cape Province. Div. George: Wilderness. Hill behind village, trees on S. Slope. 25. 11. 1962. Leg. L. Kofler (LD)

Almborn: Lichenes africani. No. 44. *Usnea trichodeoides* Vain. emend Mot. South Africa. Cape Prov. Humansdorp Div., Tzitzikama Mts. etc. 3. 12. 1949. Leg. R. A. Mass Geesteranus (no. 12106) (LD)

Aceton extracts of the following specimens contain fumarprotocetraric acid.

Cryptogamae exsiccatae editae a Museo Hist. Natur. Vindobon. 4250. *Usnea trichodeoides* Vain. emend Mot. Tanganyka . . . Leg. Pater J. Dietrich, det. O. Klement, rev. J. Motyka

Herbarium Oscar Klement. 19591. *Usnea* cf. *trichodeoides* Vain. Tanganjika. Livingstone-Gebirge; auf Miomba im Nebelwald, ca. 1800 m 1959. Leg. Pater P. Dietrich O. S. B.

Lichenes Mozambicenses (Herb. Carlos N. Tavares) *Usnea trichodeoides* Vain. Moçambique: Monte Campote. Det. O. Almborn. Leg. Prof. J. R. Santos Jr.

Aceton extracts of the following specimens contain constictic acid.

Almborn: Lichenes africani. No. 43. *Usnea trichodeoides* Vain. emend. Motyka Ivory coast. Circle of Séquéla . . . etc. 17. 8. 1954. Leg. et det. R. Santesson (no. 10701a) (LD, TNS)

Lichenes récoltés en A. O. F. par. H. des Abbayes *Usnea trichodeoides* Vain. Côte d'Ivoire: Région montagnense de Dabakala (cercle de Katiola) . . . etc. 13. Septembre 1948. det. J. Motyka, 1949 (LD)

Usnea trichodeoides Vain. Motyka, Monogr., p. 421. Côte d'Ivoire—In montibus prope Dabakala (Prov. Katiola), ad ramos Daniellae sp. . . . Leg. Miège 13-9-1948. det. J. Motyka (LD)

A specimen at present belonging to the herbarium of National Science Museum, Ueno Park, Tokyo.

Almborn: Lichenes africani. No. 44. *Usnea trichodeoides* Vain. emend. Mot. South Africa. Cape Prov. Humansdorp Div. Tzitzikama Mts., Plaat Forest near Storms river, on branches of trees in tall forest. Alt. c. 200 m. 3. XII. 1949. Leg. R. A. Maas Geesteranus (no. 12106).

This specimen is a mixture of lichen thallus, containing in the acetone extract of one fragment salacinic acid, in another protocetraric acid.

Many thanks are due to Dr. Almborn, who was kind enough to send me several specimens on loan. Also I am grateful to Miss Mariko Nuno, who carried out for me chromatographical procedure with accurate technics.

*　　*　　*　　*

髄の反応が K+黄色, PD+赤褐色を呈する地衣は通常スチクチン酸を含むものとして通用して居るが其決定的反応としては当該地衣体のアセトン・エキスのアニリン又はO-トルイヂン試薬とで出来る化合物を参考にする必要がある。筆者は已に日本之地衣第三巻 p. 21 で触れて居る様に *Usnea* 属の或種のアセトン・エキスを沪紙クロマトグラフィーで処理すると Rf 0.65 と Rf 0.50 の二つのスポットを得る場合が往々ありこの Rf 0.50 の方のスポットを生ずるものはプロトセトラール酸ではないかとの疑問を持って居た。近頃スチクチン酸含有と考へらるる多数の地衣のアセトン・エキスをシリカゲ

ルを基体とする薄層クロマトグラフィーで処理すると展開液がベンゼン：醋酸エチル：蟻酸=5:3:0.3 の場合に Rf 0.3 と Rf 0.10 の二つのスポットを出すものが少なくない。この Rf 0.10 の方はプロトセトラール酸とは全く異るもので未だ純粋のものを得られず従って化合式も未定であるが独立の一成分であるとは慥かであるので之をコンスチクチン酸 Constictic acid と命名した。又この研究に関連して *Usnea trichodeoides* Vain. emend. Mot. と同定されたエキシカータの若干の標本が卓越した地衣学者の同定にも不均含有成分に可成りの動揺がある事を明らかにし地衣体反応だけで同定する事に注意を促した。

本研究に当り多くの貴重な標本を分与又は貸与された Dr. Almborn に謝意を表し，又多数のクロマトグラフィーの実施に当り協力された布万里子嬢に感謝します。

□百瀬静男氏の逝去　千葉大学教授百瀬静男博士 (Prof. Sizuo Momose, 1906—1968) は，去る3月6日病気のためなくなられた。百瀬氏はシダの配偶体の研究で日本における草分け，昭和10年東大理学部植物学科を卒業以来，一貫してこの問題と取り組み，たくさんの業績を残された。戦後すぐ文部省大学学術局にはいってからも，日曜祝日や退庁後の時間に，小石川植物園で研究するという日課が20年も続いた。昭和12年本誌(**13**: 113) に「羊歯類の Gametophyte に関する研究（其1）イタチシダの原葉体及びその発達に就いて」を発表，これが (其29) で一応完結 (学位論文)，続いて「ウラボシ科羊歯の前葉体の分類学的研究 (1—7)」,「*Lygodium* と *Aneimia* の前葉体」,「シダの葉状前葉体における造精器の位置」,「コウヤワラビ群の前葉体」,「チャセンシダ科の前葉体 (1—9)」,「ミズワラビ属の前葉体」,「リシリシノブ群の前葉体」,「シダの配偶体研究雑記 (1—4)」,「ガラパゴス産数種のシダの前葉体 (1—2)」が出たが，すべて本誌に発表された。試みにこれまでの論文抜刷をとじてみると，本誌1年分よりも厚い。独特のスタイルの図と説明を終始一貫通されたことは，読者諸賢おなじみのところである。このほかにキトロギア藤井記念号に1編「フモトシダの類の前葉体と胞子」を発表 (昭和12年，中井教授と共著)，日本産シダの全種類の胞子の図を完成した（これは不幸にも戦災で全焼した)。昨年2月には「日本産シダの前葉体」を出版，今まで30年間に見た1,000種類以上のシダについてまとめたもので，627ページの大著である。このあとタイ国産などの材料による研究を進め，なくなられる直前に京大岩槻博士に手渡されたが，この大部な原稿は京大東南アジア研究センターの "Southeast Asian Studies" の最近号に載るように聞いている。まだまだ今後どんな大きな仕事をされるかと期待していたのに，62才の若さでなくなられたことはまことに悲しいことである。　(伊藤　洋)